

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



4 18

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

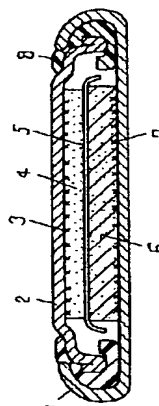
(11) Publication number: **04162370 A**(43) Date of publication of application: **05.06.92**(51) Int. Cl. **H01M 10/40**(21) Application number: **02289150**(22) Date of filing: **25.10.90**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **OKUNO HIROMI  
KOSHINA HIDE**(54) **NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in low temperature characteristic by containing chain carbonate and ring carbonate in a solvent component of a nonaqueous electrolyte, and specifying volumetric ratio of the carbonate.

**CONSTITUTION:** A negative electrode 4, consisting of carbon material possible to occlude and to emit lithium ions and a positive electrode 6, consisting of a nonaqueous electrolyte and lithium-contained compound, are provided. Chain carbonate and ring carbonate are contained in a solvent component of the nonaqueous electrolyte, and volumetric ratio of the carbonates (volume of chain carbonates ~ volume of ring carbonate) is set to 1 or more and to 9 or less. In this way, conductivity of the electrolyte is increased to a certain degree, and solute deposition at a low temperature is prevented to mainly improve low temperature characteristics.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-162370

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

8939-4K

④ 公開 平成4年(1992)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑬ 発明の名称 非水電解液二次電池

⑭ 特 願 平2-289150

⑮ 出 願 平2(1990)10月25日

⑯ 発 明 者 奥 野 博 美 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑯ 発 明 者 越 名 秀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
⑱ 代 理 人 弁理士 小 鍛 治 明 外2名

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液二次電池

2、特許請求の範囲

(1) リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材からなる負極と、非水電解液と、リチウム含有化合物からなる正極とを備え、上記非水電解液は溶媒に鎖状カーボネートと環状カーボネートを含み、その鎖状カーボネートの体積÷環状カーボネートの体積比率が1以上9以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

(2) 電解液の溶媒成分である環状カーボネートにエチレンカーボネートを含んでいる特許請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。

(3) 電解液の溶媒成分である鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのうち少なくとも一つを含む特許請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解液二次電池に関し、特にその低温特性の改良に関するものである。

従来の技術

従来、この種の非水電解液電池は高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵性、耐漏液性などの信頼性に優れるため、広く民生用電子機器の電源に用いられている。また最近ではこの電池を二次電池化する試みが盛んである。二次電池の負極としてはリチウムイオンの放出・吸蔵を繰り返すことのできる合金、炭素材、導電性高分子、金属リチウムなどが検討されている。また、正極には負極から溶出したリチウムイオンを収納できる反応層を持ち、層状あるいはトンネル型の結晶構造を有する遷移金属の酸化物やカルコゲン化合物が検討されている。また、二次電池の充放電過程でリチウムイオンが電解液を介して正・負極の間を移動するが、その電解液の溶媒として一次電池ではプロピレンカーボネートを用いることが多い。

なぜならば、プロピレンカーボネートは支持塩をよく溶かし、リチウムに対し安定で、しかも放

電特性に優れるという性質を持っているからである。例えば、リチウム／二酸化マンガン、リチウム／硫化銅電池などの一次電池で用いられている。

#### 発明が解決しようとする課題

このようにプロピレンカーボネートは一次電池において優れた溶媒であるが、一般にプロピレンカーボネートも含めて環状カーボネートは粘性が高く、二次電池の溶媒にこれを単独で用いた場合、電解液の電導度が比較的低くなる。そのため低温での充放電時や高率充放電時に容量が小さくなるという問題点がある。

特にエチレンカーボネートは凝固点が36、4℃と高いために溶質溶解による凝固点降下を考慮しても電解液の凝固点が高くなる。すなわち、-20℃程度の低温で電解液が固体状態となり、電池が作動しない。そのため、二次電池の電解液として単独で用いることは難しい。

一方、鎖状カーボネートは環状カーボネートに比べ低粘性であるため、二次電池の溶媒に単独で用いた場合、電解液の電導度はある程度増加する。

- 3 -

ス製のケース、2は同じ材質の封口板、3は封口板2の内面にスポット溶接したニッケルのグリッド、4はカーボンを主体とした負極活物質を缶内成型したものであり、ニッケルのグリッド3に固着されている。5は三次元的空孔構造（海绵状）を有するポリオレフィン系（ポリプロピレン、ポリエチレンまたはそれらの共重合体）の微孔性フィルムからなるセパレータである。

6は正極で、リチウムコバルト複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）を主活物質とする正極合剤を缶内成型したものであり、チタン製のグリッド7に固着されている。正極6および負極4に電解液を含浸させた後にセパレータ5を介してカップリングし、8のポリプロピレン製ガasketと共にかしめ、封口した。

上記電解液の溶媒をエチレンカーボネート（以下ECで示す）とジエチルカーボネート（以下DECで示す）の混合溶媒とし、その混合体積比をEC:DEC=70:30（電池①とする）、60:40（②）、50:50（③）、40:60

- 5 -

しかし、環状カーボネートに比べ低誘電率であるため、低温で溶質が析出する可能性がある。

本発明は上記の課題を解決し、低温特性の改良を目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明は非水電解液の溶媒成分に鎖状カーボネートと環状カーボネートを含み、その体積比率、すなわち鎖状カーボネートの体積÷環状カーボネートの体積を1以上9以下としたものである。

#### 作用

本発明により非水電解液の溶媒成分に鎖状カーボネートと環状カーボネートを含み、その体積比率（鎖状カーボネートの体積÷環状カーボネートの体積）を1以上9以下とすることにより、電解液の電導度をある程度上げ、低温での溶質析出を防ぎ、主に低温特性の向上を図れるものである。

#### 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

第1図は実施例に用いたコイン形非水電解液二次電池の断面図である。図で1は耐食性ステンレ

- 4 -

（④）、30:70（⑤）、20:80（⑥）、10:90（⑦）、0:100（⑧）の8種類として電池を各20個ずつ作成した。電解液の溶質は過塩素酸リチウムを用い、1モル/lの濃度になるように調整した。

試験条件は1mAの定電流で充電終始電圧を4.2V、放電終始電圧を3.0Vとし、充放電を100サイクルくり返した。

試験温度は各10個を終始20℃で、残りの10個を初期20℃、10サイクル以降-20℃で行うこととした。

それぞれの温度での50サイクルめの放電容量を試験数10個の平均により求め、各電池系についてプロットしたグラフを第2図に示す。第2図より20℃での放電容量はDECの占める割合が増加するにつれて大きくなるが、これは電解液の電導度の増加にともなって電池の分極が減少したためと考えられる。電池の分極が小さくなると電池電圧（放電時）が上がり、結果的に放電容量は大きくなる。また、-20℃での放電容量は⑤又

- 6 -

は⑤の混合比の付近で極大値を示す山型のカーブとなっている。①と②の電池が低容量を示すのはECの組成比が大きいために電導度が低く、電池の分極が大きいためであると考えられる。③～⑥ではDECの増加につれて電解液の電導度が上がり、それに伴って容量も増えている。⑦～⑧で容量が減少するが、これは電解液中の溶質が析出し、電池の内部抵抗が上がり、電池の分極が増加したことが原因と考えられる。

以上の結果から本発明により非水電解液の溶媒成分に環状カーボネートと鎖状カーボネートを含み、その体積比率（鎖状カーボネートの体積÷環状カーボネートの体積）を1以上9以下とすることが低温特性の向上に大きな効果を持つことがわかった。なお、実施例では正極活物質にリチウムコバルト複合酸化物を用いたが、他のたとえばリチウムマンガン複合酸化物などのリチウム含有化合物であってもよい。

また、電解液の溶媒成分である環状カーボネートとしてエチレンカーボネートを例に挙げたが、

他の環状カーボネート、たとえばプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどでも良く、二種以上の混合物としてもよい。また、鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートを例に挙げたが、ジプロピルカーボネートやメチルエチルカーボネートなどでも良く、二種以上の混合物としてもよい。また、環状カーボネートと鎖状カーボネートと他の溶媒、たとえばγ-ブチロラクトン等のラクトン類、1、2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、等一種以上との混合溶媒としてもよい。

#### 発明の効果

このように本発明では低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができるものである。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明におけるコイン形電池の代表的な構造を示す断面図、第2図は20℃、-20℃における50サイクルめの放電容量を各電池系について示した図である。

— 7 —

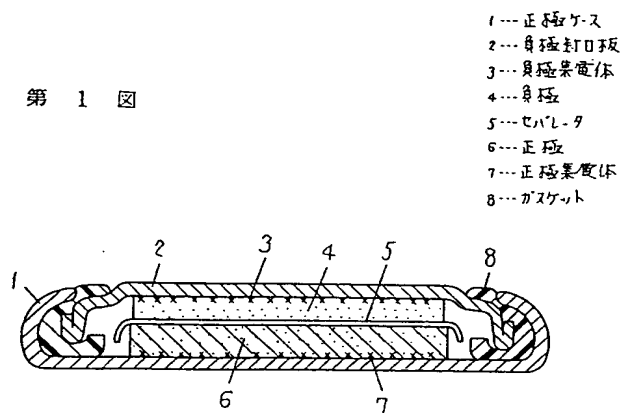
— 8 —

1…正極ケース、2…負極封口板、3…負極集電体、4…負極、5…セパレータ、6…正極、7…正極集電体、8…ガスケット。

代理人の氏名 弁理士 小館治 明ほか2名

— 9 —

第 1 図



第 2 図

